

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101995

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/04

5/00

5/00

E

133/14

133/14

// (C 0 9 D 133/14

161:32)

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-260045

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月30日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 593135125

日本ビー・ケミカル株式会社

大阪府枚方市招提大谷2-14-1

(72) 発明者 河津 健司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 飯田 弘志

大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ビー・ケミカル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 一液低温硬化型クリヤー塗料

(57) 【要約】

【課題】 低温で焼き付けを行っても十分に硬化し、屈曲性をそこなうことなく、耐汚染性および耐酸性に優れた硬化塗膜を形成できる一液低温硬化型クリヤー塗料を提供することである。

【解決手段】 一液低温硬化型クリヤー塗料は、水酸基価60～200KOHmg/gのアクリルポリオールを含む樹脂成分、ブロックイソシアネートを必須成分としてメラミン樹脂を含有することがある架橋剤、および、少なくともジブチル錫のジカルボン酸塩からなるブロックイソシアネート解離触媒を含み、前記ブロックイソシアネートおよびメラミン樹脂の重量比率がブロックイソシアネート/メラミン樹脂=100/0～30/70を満たし、前記塗料から得られる硬化塗膜のガラス転移温度が50～65℃である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸基価60～200KOHmg/gのアクリルポリオールを含む樹脂成分、ブロックイソシアネートを必須成分としてメラミン樹脂を含有することがある架橋剤、および、少なくともジブチル錫のジカルボン酸塩からなるブロックイソシアネート解離触媒を含み、前記ブロックイソシアネートおよびメラミン樹脂の重量比率がブロックイソシアネート/メラミン樹脂=100/0～30/70を満たし、前記塗料から得られる硬化塗膜のガラス転移温度が50～65℃である一液低温硬化型クリアー塗料。

【請求項2】前記ブロックイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートブロック化物および/またはイソホロンジイソシアネートブロック化物である請求項1に記載の一液低温硬化型クリアー塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐久性、耐水性に優れ、さらに柔軟性もあるため、自動車のバンパー等塗装に用いられ、素材表面に形成されたベースコート層の上塗りに用いられるクリアー塗料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境汚染によってもたらされる酸性雨が問題になっている。屋外を走行する自動車では、この問題の解決は特に重要であり、バンパー等のプラスチック素材やボディ等の鋼板に用いられる自動車用塗料は、いずれも耐酸性に優れ、酸性雨が表面に付着してもその塗膜が変質しないことが要求されている。現在最も多く使用される自動車用塗料は、メラミン架橋によって硬化するものである。メラミン樹脂は酸によって分解してしまうため、耐酸性が十分であるとはいえない。

【0003】自動車のバンパー用塗料については、バンパーの機能上、得られる塗膜については柔軟性が必要であるので、塗膜のガラス転移温度は通常低く設定されている。そのため、バンパー用塗料では、鋼板用塗料と比較して汚れがつき易く、しかもこれが落ちにくいという問題もある。バンパー用塗料における耐汚染性を改善するために、塗膜のガラス転移温度を高くし、塗膜を硬質化する方法が考えられるのであるが、そうすれば、柔軟性、すなわち屈曲性が低下して、塗膜に割れが生じるといった別の問題が発生してしまう。このように、バンパー用塗料において、耐汚染性と屈曲性とは相反する性質であるため、これらを両立させることが望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特公平4-508号公報には、バンパー用塗料の基本的性能を満たすものとして、アクリル樹脂、ポリアルキレングリコール樹脂、アミノ樹脂およびブロックイソシアネートを含有する被覆用組成物が記載されている。この被覆用組成物は、樹脂成分がアクリル樹脂とポリアルキレングリコール樹脂と

の組み合わせからなり、耐候性、耐水性等の諸物性に優れ、良好な硬度の塗膜を形成できるものとされているが、耐汚染性や、耐酸性が十分ではない。この場合は、軟質付与剤として作用し被覆用組成物中に必須成分として含まれるポリアルキレングリコール樹脂が、耐汚染性および耐酸性を低下させると考えられる。

【0005】特開平1-158079号公報には、バンパー用塗料として、アクリル系共重合体およびメラミン樹脂を必須とし、ブロックイソシアネートを含むことがある被覆組成物が開示されている。この塗料は、高温で焼き付けて硬化させる。自動車用途では、このように、塗装後、その塗膜を高温で焼き付けて硬化させる方法が行われているが、バンパー用等のプラスチック素材では耐熱性が低いため、120℃程度の低温で焼き付けを行うことが要求されている。しかし、上記公知の塗料は、焼き付けを低温で行うと、硬化が不十分となるので、耐汚染性および耐酸性が低下する。

【0006】なお、金属用ではあるが、特開平4-246483号公報には、ブロックイソシアネート解離触媒として有機錫のモノカルボン酸塩を含む自動車用金属用塗料が記載されている。また、特開平7-258599号公報には、ブロックイソシアネート解離触媒として無機系触媒を含む鋼板用塗料が記載されている。この場合、無機系触媒は溶剤に不溶であるため、透明性が要求されるクリアー塗料として用いることができない。これらの鋼板用塗料も、上記のプラスチック用塗料と同様に、焼き付けを低温で行うと硬化が不十分となるため、耐汚染性および耐酸性が低下する。

【0007】このように、従来の技術は、いずれも、低温で焼き付けを行っても十分に硬化して耐汚染性および耐酸性を確保するというものではなかった。このような事情から、低温焼き付けで十分に硬化し、耐汚染性および耐酸性に優れる自動車用塗料の開発が期待されている。本発明が解決しようとする課題は、低温で焼き付けを行っても十分に硬化し、屈曲性をそこなうことなく、耐汚染性および耐酸性に優れる硬化塗膜を形成できる一液低温硬化型クリアー塗料を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、種々の実験を重ねた結果、硬化塗膜の物理的物性と屈曲性、耐汚染性および耐酸性との間の相関関係があるという知見と、特定構造のブロックイソシアネート解離触媒を用いると低温で焼き付けを行っても十分に硬化できるという知見とを得て、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明の一液低温硬化型クリアー塗料は、水酸基価60～200KOHmg/gのアクリルポリオールを含む樹脂成分、ブロックイソシアネートを必須成分としてメラミン樹脂を含有することがある架橋剤、および、少なくともジブチル錫のジカルボン酸

塩からなるブロックイソシアネート解離触媒を含み、前記ブロックイソシアネートおよびメラミン樹脂の重量比率がブロックイソシアネート/メラミン樹脂=100/0~30/70を満たし、前記塗料から得られる硬化塗膜のガラス転移温度が50~65℃である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の一液低温硬化型クリヤー塗料は、樹脂成分、架橋剤およびブロックイソシアネート解離触媒を含む。以下に、このクリヤー塗料の各成分を詳しく説明する。

【樹脂成分】本発明で用いられる樹脂成分は、水酸基価60~200KOHmg/gのアクリルポリオールを必須成分として含む。アクリルポリオールは従来技術で使用されているアクリル樹脂とポリアルキレングリコール樹脂との組み合わせに代替するものであって、軟質性に優れる。

【0011】アクリルポリオールは、その水酸基価が60~200KOHmg/gの範囲にあれば特に限定はない。アクリルポリオールは、水酸基を有するアクリル系単量体(A)に由来する構造単位を必須とした重合体であり、適宜、カルボキシル基を有するアクリル系単量体(B)、前記アクリル系単量体(A)および(B)と共重合可能なエステル基を有するアクリル系単量体(C)や、アクリル系以外のビニル系単量体(D)等の単量体に由来する構造単位をさらに含んだ共重合体であってもよく、重合体を構成する構造単位の種類については特に限定はない。

【0012】水酸基を有するアクリル系単量体(A)としては、たとえば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルや、これらのε-カプロラクトン付加物等を挙げることができ、1種のみ、または、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0013】カルボキシル基を有するアクリル系単量体(B)としては、たとえば、(メタ)アクリル酸等を挙げることができ、1種のみ、または、必要に応じて2種以上を併用してもよい。エステル基を有するアクリル系単量体(C)としては、たとえば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等を挙げることができ、1種のみ、または、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0014】ビニル系単量体(D)としては、たとえば、スチレン等を挙げることができ、1種のみ、または、必要に応じて2種以上を併用してもよい。アクリルポリオールは、上記アクリル系単量体(A)~(C)およびビニル系単量体(D)から、適宜単量体を選んで、重合させることによって得られる。アクリルポリオールの水酸基価は、60~200KOHmg/gの範囲にあ

り、好ましくは70~160KOHmg/gである。水酸基価が60KOHmg/g未満であると、耐酸性および耐汚染性が不十分となる。また、水酸基価が200KOHmg/gを超えると、屈曲性が低下するおそれがある。

【架橋剤】本発明で用いられる架橋剤は、ブロックイソシアネートを必須成分として含有し、メラミン樹脂をさらに含有することがある。架橋剤は塗膜の強度を整えるものである。

【0015】ブロックイソシアネートとしては、たとえば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の無黄変型ポリイソシアネートを、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等のブロック剤と反応させて得られるブロック化物を挙げることができ、1種のみ、または、必要に応じて2種以上を併用してもよい。中でも、ブロックイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートブロック化物およびイソホロンジイソシアネートブロック化物のうちの少なくとも1種であると、耐候性が優れるようになるため好ましい。

【0016】本発明は一液低温硬化型クリヤー塗料に關し、透明性を要求される。したがって、トリレンジイソシアネートのような芳香族系イソシアネートのブロック化物を架橋剤として用いると、塗料は黄変してしまうので好ましくない。メラミン樹脂としては、たとえば、メチルエーテル化メラミン、エチルエーテル化メラミン、ブチルエーテル化メラミン等のアルキルエーテル化メラミンを挙げることができ、1種のみ、または、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0017】架橋剤として配合されるブロックイソシアネートおよびメラミン樹脂の重量比率は、ブロックイソシアネート/メラミン樹脂=100/0~30/70であり、好ましくは50/50~30/70である。上記重量比率が30/70未満となると、架橋剤全体に占めるメラミン樹脂の割合が大きくなって、耐酸性および耐汚染性が低下するため好ましくない。

【0018】一液低温硬化型クリヤー塗料中に含まれる架橋剤の配合割合については、特に限定はないが、たとえば、樹脂成分100重量部に対して、好ましくは20~40重量部、さらに好ましくは25~35重量部である。架橋剤の配合割合が少なすぎると、十分に硬化せず、耐酸性および耐汚染性が低下する。一方、多すぎると、屈曲性が低下するおそれがある。

【0019】架橋剤は、ベンゾグアナミン等のブロックイソシアネートや、メラミン樹脂以外の他の薬剤を含むものでもよい。

【ブロックイソシアネート解離触媒】本発明で用いられる架橋剤はブロックイソシアネートを必須とするため、一液低温硬化型クリヤー塗料は、少なくともジブチル錫のジカルボン酸塩からなるブロックイソシアネート解離

触媒を含む。

【0020】ジブチル錫のジカルボン酸塩としては、たとえば、ビス（ジブチル錫）マレエート、ビス（ジブチル錫）フマレート等を挙げることができ、1種のみ、または、必要に応じて2種以上を併用してもよい。この解離触媒を使用することによって、一液低温硬化型クリアー塗料の塗膜を110～120℃という低温域で焼き付けることが可能となり、また、樹脂成分との相溶性がよくなるため、焼き付け後の塗膜の外観は良好となる。

【0021】一液低温硬化型クリアー塗料中に含まれるブロックイソシアネート解離触媒の配合割合については、特に限定はないが、たとえば、樹脂成分100重量部に対して、好ましくは1～3重量部である。ブロックイソシアネート解離触媒の配合割合が少なすぎると、十分に硬化せず、耐酸性および耐汚染性が低下する。一方、多すぎると、外観性が低下するおそれがある。

〔その他の成分〕一液低温硬化型クリアー塗料には、必要に応じて、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等のメラミン樹脂硬化触媒；ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収剤；表面調整剤等の添加剤を配合することができる。塗料中のこれらの添加剤の配合割合は、特に制限はなく、適宜選択することができる。

〔一液低温硬化型クリアー塗料〕一液低温硬化型クリアー塗料は、上記で詳しく説明した、樹脂成分、架橋剤およびブロックイソシアネート解離触媒を混合して得られる。必要に応じて、その他成分をさらに混合したものであってもよい。

【0022】一液低温硬化型クリアー塗料から得られる硬化塗膜のガラス転移温度は、50～65℃である。硬化塗膜のガラス転移温度が50℃未満であると、耐酸性および耐汚染性が十分ではない。一方、ガラス転移温度

が65℃を超えると、塗膜に割れが生じ、屈曲性が低下して好ましくない。一液低温硬化型クリアー塗料は、通常、ウェットオンウェット方式でベースコート層の上塗りに用いられる。クリアー塗料を上塗りする方法については特に限定はない。クリアー塗料はあらかじめ溶剤等で希釈して使用してもよい。なお、上記ベースコート層は、基材の表面をベース塗料で塗装することによって形成される。

【0023】クリアー塗料での上塗り後、上塗り面を焼き付けて塗膜を硬化させることができる。焼き付け温度が、たとえば、110～120℃という低温であると、塗膜を十分に硬化させることができ、作業効率が高く、プラスチック素材の場合には耐熱性がそなわれないため好ましい。

【0024】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例および比較例を示すが、本発明は下記実施例に限定されない。まず、製造例1～2および比較製造例1～2では、アクリルポリオールA～Dを製造した。以下で、「部」は「重量部」を表す。

（製造例1～2および比較製造例1～2）攪拌機、温度制御装置、コンデンサーを備えたフラスコに、溶媒としてソルベッソ#100（ソルベントナフサ、エクソン社製）を100部仕込み、攪拌しながら加熱し、溶媒温度を100℃まで上げた。続いて表1に示した共重合成分（合計101部）を、それぞれ、2時間かけて滴下し、その後、100℃に保って4時間重合させて、表1に示した水酸基価を有するアクリルポリオールA～Dを製造した。

【0025】

【表1】

		製造例		比較製造例	
		1	2	1	2
アクリルポリオール		B	C	A	D
共重合成分 (部)	スチレン	10	10	10	10
	メタアクリル酸イソブチル	—	25	43	11
	アクリル酸エチル	45	30	—	30
	アクリル酸ブチル	—	—	20	—
	メタアクリル酸ラウリル	28	—	—	—
	メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル	16	34	6	48
	ブタクセル FM-3	—	—	20	—
	メタクリル酸 カヤエステル 0	1 1	1 1	1 1	1 1
水酸基価 (KOHmg/g)		70	150	50	210

【0026】（実施例1～3および比較例1～5）表2に示す各成分を混合して、クリアー塗料1～3および比較クリアー塗料1～5を製造した。得られた（比較）クリアー塗料を以下のようにして評価した。バンパー用ポリプロピレン材の表面を水道水でワイプ洗浄し、プライマー（RB195-1、日本ビー・ケミカル社製）を10μmの厚みで塗装して、120℃で5分間焼き付けた。次に、焼き付けられたプライマーの表面にベース塗

料（R-331、日本ビー・ケミカル社製）を15μmの厚みで塗装して、ベースコート層を形成した。ベースコート層にウェットオンウェットで、上記で製造した（比較）クリアー塗料を25μmの厚みで塗装して、120℃で20分間焼き付け、硬化させた。得られた硬化塗膜について、それぞれ、以下の評価方法で物性を評価した。

【0027】＜評価方法＞

1. 硬化塗膜のガラス転移温度 (T_g)

レオスペクトラ 9002-DVE (レオロジー株式会社製) を用いて、ガラス転移温度を測定した。

2. 耐酸性

人工酸性雨を硬化塗膜の表面に滴下し、グラジエントオープン (BYK社製) に、70℃、30分間放置した。水洗後、表面粗度計 (東洋精密株式会社製) で表面粗度を測定し、エッチング深さが0.5μm以下を○、0.5μmを超えたものを×と判定した。

【0028】3. 耐汚染性

硬化塗膜について6か月間屋外暴露を行い、その後、硬化塗膜に付着したシミを水道水で拭き取った。シミが洗い落とせるものを○、シミの残るものを×と判定した。

4. 屈曲性

硬化塗膜を20℃で一夜放置した後、90°で折り曲げて、硬化塗膜にワレが生じないものを○、硬化塗膜にワレが生じたものを×と判定した。

【0029】

【表2】

(単位: 部)		実 施 例			比 較 例				
		1	2	3	1	2	3	4	5
樹脂成分	アクリルポリオールA (OHV=50)	—	—	—	70	—	—	—	—
	アクリルポリオールB (OHV=70)	66	—	66	—	—	70	66	66
	アクリルポリオールC (OHV=150)	—	66	—	—	—	—	—	—
	アクリルポリオールD (OHV=210)	—	—	—	—	66	—	—	—
架橋剤	メラミン樹脂 *1	22	22	12	18	22	18	17	22
	HMDIブロックイソシアネート *2	—	12	22	—	—	12	—	—
	IPDIブロックイソシアネート *3	12	—	—	12	12	—	17	12
ブロックイソシアネート解離触媒 *4		2	2	2	2	2	2	2	—
ブロックイソシアネート / メラミン樹脂 重量比率		35/65	35/65	65/35	40/60	35/65	40/60	50/50	35/65
硬化塗膜T _g (℃)		63	65	57	55	63	47	67	42
耐酸性		○	○	○	×	×	×	○	×
耐汚染性		○	○	○	×	○	×	○	×
屈曲性		○	○	○	○	×	○	×	○

【0030】*1 イソブチル化メラミン (ユーバン165、三井東圧化学(株)製)

*2 ヘキサメチレンジイソシアネートトリマーのメチルエチルケトンオキシムブロック体

*3 イソホレンジイソシアネートのメチルエチルケトンオキシムブロック体

*4 ビス(ジブチル錫)マレエート

<評価結果>実施例1～3では、いずれも、硬化塗膜のT_gが50～65℃の範囲にあり、耐酸性、耐汚染性および屈曲性に優れる。それに対して、比較例1では、水酸基価60KOHmg/g未満のアクリルポリオールを用いているため、耐酸性および耐汚染性が劣っている。比較例2では、水酸基価200KOHmg/gを超えるアクリルポリオールを用いているため、屈曲性が劣っている。比較例3では、T_gが50℃未満であるので、耐

酸性および耐汚染性が劣っている。比較例4では、T_gが65℃を超えているので、屈曲性が劣っている。比較例5では、ブロックイソシアネート解離触媒を使用していないため、硬化が十分ではなく、耐酸性および耐汚染性が劣っている。

【0031】

【発明の効果】本発明の一液低温硬化型クリアー塗料は、耐候性、耐水性に優れ、プラスチック素材に対する密着性もあってさらに柔軟性もありながら、低温で焼き付けを行っても十分に硬化し、屈曲性をそこなうことなく、耐汚染性および耐酸性に優れる硬化塗膜を形成することができる。そのため、本発明の一液低温硬化型クリアー塗料は、自動車バンパー等の塗装用途に特に優れたものである。